

УДК 536.7

ЛИНИИ ЕДИНИЧНОГО ФАКТОРА СЖИМАЕМОСТИ И ИДЕАЛЬНОЙ ЭНТАЛЬПИИ НА ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЕ ЖИДКОСТЕЙ

© 2022 г. Е. М. Апфельбаум^{а,*}, В. С. Воробьев^а

^аОбъединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

*e-mail: apfel_e@mail.ru

Поступила в редакцию 23.11.2021 г.

После доработки 23.11.2021 г.

Принята к публикации 15.12.2021 г.

Рассмотрено поведение идеальных линий для давления и энтальпии и связанные с ними законы подобия на фазовой диаграмме плотность–температура для различных жидкостей, которые ранее были подтверждены для многих реальных и модельных систем. На основе новых данных и численного моделирования показано, что эти соотношения выполняются и для сложных органических веществ и двумерных систем соответственно, за исключением соотношения Тиммерманса.

Ключевые слова: фазовая диаграмма жидкостей, законы подобия, линия единичного фактора сжимаемости, линия идеальной энтальпии

DOI: 10.31857/S0044453722070044

Изучение уравнения состояния и фазовых диаграмм различных систем и веществ продолжается уже более 100 лет [1, 2]. Корректное качественное, а иногда и количественное, описание этих объектов для жидкого, газового и закритического состояний было получено еще в 19-м столетии с помощью знаменитого уравнения Ван-дер-Ваальса [3]. Позже был построен метод ансамблей Гиббса [1, 2], который позволяет вычислять макроскопические термодинамические величины, такие как давление, внутреннюю энергию и другие, задавая только силы межчастичного взаимодействия на микроуровне. Развитие численных методов и прогресс в компьютерной технике позволил реализовать различные ансамбли Гиббса как для классических, так и для квантовых систем [4–8]. Таким образом, может показаться, что проблемы расчета термодинамических величин ограничиваются только мощностью компьютеров, если известны силы (потенциалы) межчастичного взаимодействия. Но это не так. Помимо неоднозначностей в описании самих межчастичных потенциалов, есть еще целый круг вопросов, связанный именно с физикой.

В частности, давно замечено, что различные вещества в определенных областях фазовой диаграммы демонстрируют совершенно одинаковое поведение, которое не зависит явно от конкретного вида межчастичного потенциала. Такое поведение получило названия “подобия”. Одним из первых проявлений подобия было обнаружено для того же уравнения Ван-дер-Ваальса (ВдВ) в

виде закона или принципа соответственных состояний [2, 9]. Напомним, что он заключается в том, что, если обезразмерить в уравнении ВдВ плотность ρ , давление P и температуру T на их значения в критической точке, то само уравнение перестает зависеть от индивидуальных констант конкретного вещества и становится универсальным. Следствием этого, очевидно, будет полное совпадение фазовых диаграмм для любых систем, описываемых уравнением ВдВ. Еще один известный пример подобия – закон прямолинейного диаметра бинадали жидкость–газ, полученный в одно время с уравнением ВдВ [10, 11]. Заметим, что при дальнейшем исследовании эти два примера подобия оказались не столь общими (они верны для отдельных групп веществ и нарушаются для других). Кроме того, оказалось возможным в отдельных случаях показать их явную связь с формой потенциала взаимодействия [1, 2, 9]. Более яркий пример подобия – поведение практически всех реальных веществ в окрестности критической точки фазового перехода жидкость–газ [1, 2], где критические индексы являются универсальными величинами, одинаковыми для всех до сих пор изученных веществ. Это относится, например, как к газам [12], так и к металлам [13], которые, очевидно, обладают совершенно разным межчастичным взаимодействием. Указанное явление было изначально обнаружено в экспериментах, а далее на протяжении уже нескольких десятилетий изучается в рамках теории критических явлений и известно как “скэйлинг” [12, 13].

И именно экспериментальное наблюдение скэйлинга наиболее очевидно демонстрирует независимость поведения произвольной статистической системы от конкретного вида потенциала взаимодействия (пусть, и в очень малой окрестности критической точки). Попытки получить эту “независимость” непосредственно из формализма Гиббса предпринимаются теоретиками с самого появления теории скэйлинга с переменным успехом [12]. И поэтому неудивительно, что эта задача привлекла внимание и нашего друга, коллеги и соавтора – Георгия Александровича Мартынова, памяти которого посвящена эта статья.

Г.А. Мартынов на протяжении многих десятилетий занимался фундаментальными проблемами статистической физики, о чем свидетельствуют его статьи, обзоры и монографии [14–17]. В особенности его интересовали флуктуации в окрестности критической точки. Поэтому, конечно, он не мог пройти мимо скэйлинга. Но, обладая нестандартным мышлением, он предположил, что универсальное поведение может распространяться и за пределы ближайшей окрестности критической точки, и поэтому следует поискать там какое-нибудь подобие и связать его с критическими индексами. Сразу укажем, что эта связь до сих пор не найдена, а вот само подобие существует. Оно проявляется в универсальной геометрической форме так называемых идеальных линий на фазовой плоскости плотность–температура. И, хотя сами линии пока не удалось связать прямо с критическими индексами и флуктуациями, их положение явно коррелирует с фазовым переходом жидкость–газ, несмотря на то, что сами идеальные линии находятся целиком в однофазной области. В результате, начав с задач теории критических явлений, Мартынов нашел новый интересный класс задач, связанных с идеальными линиями. И к этим задачам он и привлек авторов настоящей статьи.

В данной статье мы изложим ряд результатов по подобию идеальных линий, полученных в рамках нашей совместной с Мартыновым работе ранее, а также приведем новые, недавно полученные результаты, связанные с двумерными системами. Введем стандартные обозначения: температура – T , давление – P , объем – V , число частиц – N , концентрация частиц – $n = N/V$, массовая плотность – $\rho = mn$, масса частицы – m . Перед тем как приступить к основному изложению, напомним, что идеальной линией или линией идеальных значений для какой-либо термодинамической величины $A(\rho, T)$ какой-либо системы называется контур $\rho(T)$ (или $T(\rho)$) такой, $A(\rho, T) = A_{id}(\rho, T)$, где A_{id} – значение величины A для идеального газа (вместо ρ и T могут быть выбраны и другие аргументы, но именно в этих переменных универсальность видна наиболее явно). Первой из таких линий привлекла к себе интерес линия

для идеального давления, или единичного фактора сжимаемости $Z = Z_{id} = 1$ ($Z \equiv P/nT$, T – в единицах энергии). Бачинский [18] в 1906 г. применил уравнение ВдВ для описания своих экспериментов с органическими веществами и обнаружил, что для жидкости и закритического флюида эта линия является прямой в координатах ρ – T во всем диапазоне плотностей – от разреженного газа до начала кристаллизации. Это любопытное свойство контура $Z = 1$ было найдено и другими исследователями (см. обзор в [19]), но приписано оно было исключительно частным особенностям уравнения ВдВ. И на последующие полвека об этой линии почти забыли. Однако потом такое же линейное поведение было обнаружено в измерениях и для веществ, которые не описываются уравнением ВдВ, а именно – для благородных газов и различных органических и многоатомных молекул [19–33]. Кроме того, аналогичный линейный контур был обнаружен и для ряда металлов (в низкотемпературной области) и ряда ионных систем (см. [34–37] и ссылки там). Сейчас в базе данных NIST [38] содержится информация по ~ 70 веществам и лишь у пяти из них линия не прямая. В итоге, эта линия стала известна как линия единичного фактора сжимаемости, линия Бачинского, а в англоязычной литературе – как Zeno-line (от “Z equal one” [19]). Мы далее будем называть ее Z-линией.

Помимо Z-линии аналогичным образом были построены идеальные контуры и для других термодинамических величин [31], которые в большинстве своем нелинейны. Однако линия идеальной энтальпии (H далее обозначает энтальпию) все же оказалась прямой как для системы ВдВ, так для ряда реальных веществ [28, 29] во всей области жидкости, хотя и расположена она при заметно более высоких температурах, чем Z-линия. Идеальную линию для энтальпии мы будем далее называть H-линией. Заметим, что обе эти линии можно построить и в области кристалла [39], но там они уже не будут иметь универсальной формы. Также заметим, что и в жидкости, помимо линейной формы, они обладают целым рядом интересных свойств [33], на описание которых одной статьи не хватит. Поэтому здесь мы сосредоточимся только на корреляции между положением идеальных линий и бинодалью.

Далее статья построена следующим образом. Сначала мы проиллюстрируем свойства изучаемых линий на примере системы Ван дер Ваальса и других модельных 3D-систем. Потом рассмотрим эти свойства для реального вещества на примере новых данных для декаметилтетрасилоксана. Затем мы опишем новые результаты, полученные для 2D-систем на примере системы с модельной системы с Юкавовским притяжением и степенным отталкиванием. И в заключение подведем некоторые итоги нашей работы.

ИДЕАЛЬНЫЕ ЛИНИИ ДАВЛЕНИЯ И ЭНТАЛЬПИИ ДЛЯ МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМ И В РАМКАХ ВИРИАЛЬНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ

Наиболее просто продемонстрировать изучаемое подобие и показать его свойства на примере уравнения ВдВ. Давление и энтальпия для этого случая имеют вид (T дается в единицах энергии) [1, 2]:

$$P = \frac{nT}{(1 - bn)} - an^2 \Rightarrow Z \equiv \frac{P}{nT} = \frac{1}{(1 - bn)} - \frac{an}{T}, \quad (1)$$

$$\frac{H}{NT} = \frac{2.5 - 1.5bn}{(1 - bn)} - \frac{2an}{T}.$$

В (1) a, b – стандартные материальные константы. У идеального газа $Z_{id} = 1, H_{id}/(NT) = 5/2$. Решением каждого из уравнений $Z = Z_{id}, H/(NT) = H_{id}/(NT)$ являются линейные зависимости $n(T)$:

$$\frac{n}{n_B} + \frac{T}{T_B} = 1, \quad n_B = 1/b, \quad T_B = a/b, \quad (2)$$

$$\frac{n}{n_H} + \frac{T}{T_H} = 1, \quad n_H = n_B = 1/b, \quad T_H = 2T_B = 2a/b.$$

Таким образом, ВдВ напрямую дает линейные зависимости $T(n)$ для исследуемых линий. Параметры (n_B, T_B) и (n_H, T_H) соответствуют значениям плотностей и температур, в которых эти прямые пересекают оси n и T . Первые из них, с индексом “В”, известны также как бойлевские параметры (Boyle parameters) и соответствуют Z -линии, ниже станет ясно происхождение этого названия. Индекс “Н” соответствует Н-линии. Так как координаты критической точки (индекс “с”) для ВдВ также выражаются через a и b [1, 2], то легко можно видеть, что $n_B = 3n_c, T_B = 27T_c/8$. Бойлевские параметры будут далее использованы для обезразмеривания, т.е. $n \rightarrow n/n_B, T \rightarrow T/T_B$. Фазовая диаграмма системы ВдВ в этих безразмерных переменных вместе с рассматриваемыми идеальными линиями представлена на рис. 1.

На рис. 1 помимо идеальных линий представлена и бинодаль перехода жидкость–газ с критической точкой, отмеченной кружком. Можно видеть, что Z -линия касается бинодали при $T \rightarrow 0$. На первый взгляд, это свойство – тоже особенность лишь системы ВдВ. Более того, для реальных систем бинодаль при понижении температур заканчивается тройной точкой газ–жидкость–кристалл, а состояния при $T \rightarrow 0, n \sim n_B$ лежат уже в области кристалла. Тем не менее, как мы увидим ниже, именно это асимптотическое свойство Z -линии сохраняется и в этом случае и носит даже более общий характер, чем геометрическая форма линии $Z = 1$. Это же касается и бойлевских параметров. В частности, в [20] на основе доступных тогда экспериментальных данных было предложено еще одно соотношение подобия, связан-

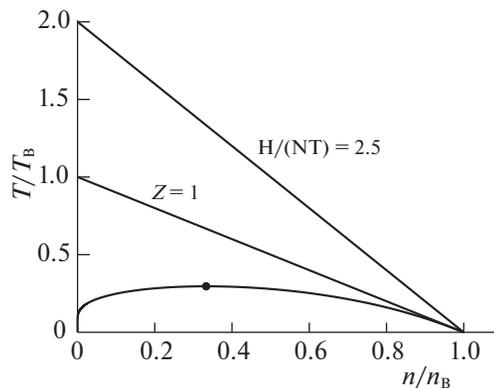


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы Ван-дер-Ваальса с идеальными линиями.

ное со значением фактора сжимаемости в критической точке:

$$Z_c \equiv \frac{P}{n_c T_c} \approx \frac{n_c}{n_B}. \quad (3)$$

Оно известно как соотношение Тиммерманса. Для системы ВдВ $Z_c = 3/8$, а (3) дает $1/3$, что отличается от точного значения $\sim 10\%$, а для реальных веществ может иметь как большую, так и меньшую погрешность [32]. Еще одно соотношение подобия для бойлевских и критических параметров было предложено нами [25]:

$$\frac{n_c}{n_B} + \frac{T_c}{T_B} = S_1 \approx \text{const}. \quad (4)$$

Для системы ВдВ $S_1 = 0.63$, но для многих модельных и реальных систем оказалось, что $S_1 \approx 0.67$ [25, 32]. Ниже мы вернемся к этим соотношениям. Пока же обратим внимание на то, что при $n \rightarrow 0$, любая статистическая система переходит в идеальный газ, а значит, при низких плотностях геометрическая форма идеальных линий должна стремиться к (2), независимо от типа системы. Чтобы это проверить, можно использовать вириальное разложение, которое как раз применимо при $n \rightarrow 0$.

Вириальное разложение представляет собой разложение в ряд физической величины по степеням плотности [1, 2]. В случае давления P или фактора сжимаемости Z коэффициенты при степенях плотности называются вириальными. Для других термодинамических величин аналогичные коэффициенты выражаются через вириальные и их производные. Начнем с фактора сжимаемости. Соответствующий ряд имеет вид:

$$Z = \frac{P}{nT} = 1 + B_2(T)n + B_3(T)n^2 + \dots + B_s(T)n^{s-1} + \dots, \quad s > 3, \quad (5)$$

где $B_s(T)$ – упомянутые вириальные коэффициенты. Приравняем (5) к 1 и устремим $n \rightarrow 0$. Сохранение лишь первой степени по n дает условие $B_2(T) = 0$, которое есть ни что иное как определение температуры Бойля T_B [1, 2] (отсюда и название “бойлевские параметры”). А учет следующего слагаемого позволяет получить уравнение для Z -линии как раз в форме прямой линии, с параметрами, выраженными через вириальные коэффициенты [26, 28, 33]:

$$\frac{n}{n_B} + \frac{T}{T_B} = 1, \quad B_2(T_B) = 0; \quad n_B = T_B \frac{B_2'(T_B)}{B_3(T_B)}. \quad (6)$$

Штрихи здесь и далее означают производную по температуре соответствующих порядков. Сама же температура Бойля T_B выражается из неявного уравнения. Аналогично, ряд для H имеет вид [29, 33]:

$$\frac{H}{NT} = \frac{5}{2} + \sum_{s \geq 2} \left(B_s(T) - \frac{1}{s-1} T \frac{\partial B_s}{\partial T} \right) n^{s-1}. \quad (7)$$

Если в (7) оставить только члены с n и n^2 , то таким же образом появится линейная зависимость для H -линии как и в (2). А ее параметры тоже выражаются через вириальные коэффициенты и их производные, причем T_H – тоже через неявное уравнение [29, 33]:

$$\frac{n}{n_H} + \frac{T}{T_H} = 1, \quad B_2(T_H) - T_H B_2'(T_H) = 0; \quad (8)$$

$$n_H = - \frac{T_H B_2''(T_H)}{B_3(T_H) - 0.5 T_H B_3'(T_H)}.$$

В случае ВдВ все вириальные коэффициенты выражаются аналитически, а именно

$$B_2^{VdW} = b - a/T, \quad B_s^{VdW} = b^{s-1} \quad (s > 2). \quad (9)$$

Поэтому подстановка (7) в (6) и в (4) сразу дает те же параметры идеальных линий для системы ВдВ, что и в (2).

Таким образом, вириальное разложение вплоть до квадратичных членов при сравнительно небольших плотностях позволяет напрямую получить линейную форму рассматриваемых линий. Так как вириальное разложение можно построить для большинства реальных и модельных систем, то это дает обоснование прямолинейной формы линий при сравнительно низких плотностях. Однако, при увеличении плотности n ситуация уже не столь проста.

При больших плотностях в (5) и (7) требуется учесть следующие степени плотности. Но легко видеть, что дальнейший учет любого конечного числа старших членов в разложениях (5) и (7) ведет уже к нелинейным уравнениям для Z - и H -линий. Кроме того, вопрос о применимости вириального разложения и его радиуса сходимости

остается открытым [40]. Между тем, как мы уже упоминали выше, исследуемые идеальные линии остаются прямыми и при сравнительно высоких плотностях, но это уже нельзя объяснить напрямую через вириальное разложение. Для решения этой проблемы Г.А. Мартынов в своей монографии [17] предлагал модифицировать вириальные коэффициенты для работы с большими n . Недавно, мы попытались реализовать такой подход [41], но наткнулись на ряд сложностей, связанных с неопределенностью старших вириальных коэффициентов. Поэтому для исследования более высоких плотностей вириальное разложение пока не применимо.

Однако, для модельных систем с известными потенциалами взаимодействия можно использовать методы численного моделирования [4, 5]. В этом случае ситуация облегчается еще и тем, что для таких систем B_2, B_3 сравнительно просто выражаются через эти самые потенциалы [1, 2, 40]. Поэтому можно напрямую проверить, совпадают ли идеальные линии, задаваемые вириальными разложениями (5)–(8), с данными численных расчетов. Такое исследование было проделано нами ранее в [26, 29, 30] для целого ряда модельных потенциалов. И в целом качественно картина соответствовала той, что представлена на рис. 1. Однако, обнаружили и интересные особенности, связанные с тем, что потенциал взаимодействия известен в явной форме. Сразу же следует подчеркнуть, что, если частицы в системе исключительно отталкиваются (нет сил притяжения), то всегда $Z > 1$ [1, 2, 40]. Поэтому, по меньшей мере, поведение Z -линии обусловлено силами притяжения. Если они есть в системе, то при малых плотностях исследуемые линии остаются прямыми, как это следует из вириальных разложений (5)–(8). Но при повышении плотности они могут отклоняться в сторону больших или меньших температур. Это происходит в случае, если потенциал взаимодействия оказывается слишком длиннодействующим или слишком короткодействующим. Заметим, что во втором случае сам переход жидкость–газ может становиться метастабильным по отношению к кристаллизации, если радиус притягивательной части потенциала очень мал [1, 40]. Поэтому можно было *a priori* ожидать каких-либо аномалий для идеальных линий в этом случае. Но, независимо от того, является ли Z -линия прямой, она во всех случаях остается касательной к продолжению жидкой бинодали в область низких температур за тройную точку, т.е. асимптотическое свойство Z -линии относительно жидкой ветви бинодали, наблюдаемое для системы ВдВ, сохраняется и для других систем. Ниже мы вернемся к этому вопросу. Более детально поведение Z - и H -линий для модельных систем представлено в наших работах [26, 29, 30]. Здесь же мы заметим, что именно слу-

чай промежуточного значения радиуса взаимодействия для модельных потенциалов наиболее близко соответствует реальным системам. Это, по-видимому, и является причиной того, что обе линии сохраняют свою линейную форму для реальных веществ, пример чего и будет приведен ниже.

Перед этим отметим еще, что приведенные выше соотношения подобия, связывающие бойлевские и критические координаты – соотношение Тиммерманса (3) и предложенное нами соотношение (4) – также лучше выполняются для случая промежуточного радиуса взаимодействия.

ИДЕАЛЬНЫЕ ЛИНИИ ДАВЛЕНИЯ И ЭНТАЛЬПИИ ДЛЯ РЕАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ПРИМЕРЕ ДЕКАМЕТИЛТЕТРАСИЛОКСАНА

Для реальных веществ удобней вернуться к массовой плотности $\rho = mn$, где m – масса отдельной частицы вещества. Фазовые диаграммы с идеальными линиями, качественно воспроизводящие фазовую диаграмму для системы ВдВ на рис. 1, ранее были построены для реальных многих веществ как нами, так и другими исследователями [25, 27, 35, 36]. Но появляются новые экспериментальные данные для новых, весьма сложных по составу, материалов. В частности, недавно такие данные были использованы для построения так называемого референтного уравнения состояния (reference equation of states) для такого вещества как декаметилтетрасилоксан (химическая формула $C_{10}H_{30}O_3Si_4$), которое кратко обозначается как MD₂M [42]. Такого рода уравнения состояния – чисто эмпирические и содержат десятки подгоночных параметров. Но они максимально точно воспроизводят все имеющиеся (на момент их создания) экспериментальные данные и допускают интерполяцию. Поэтому они используются как при построении различных термодинамических баз данных, например, [6]. Таковым является и уравнение состояния, предложенное в [42]. Оно описывает, в частности, давление паров с точностью 0.5%. Кроме того, оно позволяет рассчитать практически любые термодинамические величины для MD₂M, включая бинадаль и интересующие идеальные линии, причем для бинадали получено отдельное эмпирическое уравнение. Это позволяет использовать его для наших целей. Фазовая диаграмма для MD₂M представлена на рис. 2. Область применимости используемого уравнения состояния в [42] была ограничена сверху по температуре $T_{Tr} \leq T \leq 600$ К и давлению $0 \leq P \leq 130$ МПа; $T_{Tr} = 205.2$ К – тройная точка газ–жидкость–кристалл для MD₂M, а максимальное ограничивающее давление 130 МПа соответствует плотности ~ 1 г/см³. В этой области мы и построили Z- и H-линии

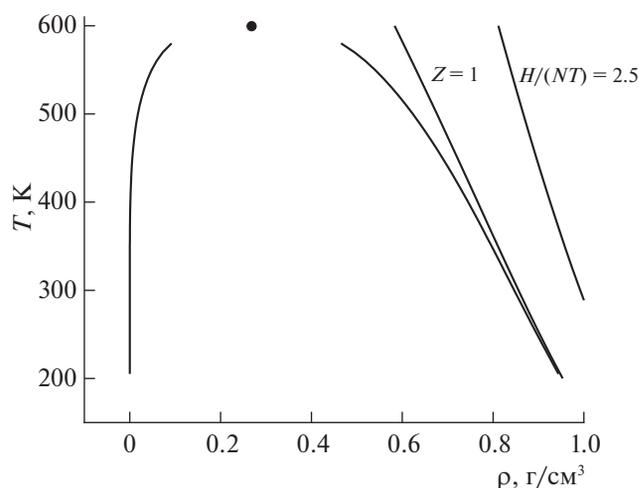


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы MD₂M с идеальными линиями.

вместе с бинадалью. Критические параметры для MD₂M: $T_c = 599.4$ К, $\rho_c = 0.268$ г/см³, $P_c = 1.144$ МПа, температура кипения (при $P = 1$ атм) 467.59 К, а плотность жидкости в тройной точке 0.942 г/см³ [42].

Для того чтобы определить точность, с которой каждая из идеальных линий является прямой, мы использовали метод наименьших квадратов. Для Z-линии максимальное отклонение от линейного соотношения (4) с $T_B = 1239$ К и $\rho_B = 1.132$ г/см³ составляло 1% и достигалось в тройной точке. Для H-линии максимальное отклонение от (6) с $T_H = 1852$ К и $\rho_H = 1.188$ г/см³ составляло 2.5% и достигалось при $T = 350$ К. Таким образом, и для такого сложного вещества эти линии являются прямыми с большой точностью. Так же можно проверить и точность, с которой Z-линия будет касательной к жидкой ветви бинадали при $T \rightarrow 0$. Для Z-линии производная $d\rho/dT = \rho_B/T_B$ при любой температуре. Для полученных выше бойлевских параметров, это $\rho_B/T_B = 9.136 \times 10^{-4}$ г/(см³ К). Уравнение же для жидкой ветви бинадали, полученное в [42], дает величину, большую лишь на 2%, т.е. оба контура действительно касаются (с указанной точностью) друг друга при $T \rightarrow 0$.

Заметим, что продемонстрированное выше асимптотическое свойство Z-линии относительно жидкой ветви бинадали сохраняется и в случае, когда эта линия – не прямая. В этом случае при $T \rightarrow 0$ обе линии имеют общую касательную. И было показано [21–24], что и это свойство Z-линии напрямую следует из общих термодинамических соотношений, и при этом оно не зависит от размерности системы. Ниже мы проиллюстрируем его для двумерных систем. А сейчас проверим еще, насколько выполняются соотношение

Тиммерманса (3) и соотношение (4) для MD_2M . Фактор сжимаемости в критической точке $Z_c = 0.266$, а отношение $\rho_c/\rho_B = 0.237$ – на 11% меньше, т.е. точность такая же, как и в случае системы ВдВ. Значение же параметра $S_1 = 0.72$ в (4) для MD_2M , что отличается от 0.67 на 7%. Это также соответствует общей точности для соотношения (4), полученной ранее в [32] при анализе вещества из базы данных NIST [38].

Посмотрим теперь, как работают исследуемые соотношения подобия для двумерных систем.

ИДЕАЛЬНЫЕ ЛИНИИ ДЛЯ 2D-СИСТЕМ НА ПРИМЕРЕ МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ С ОТТАЛКИВАНИЕМ В ФОРМЕ МЯГКИХ СФЕР И ПРИТЯЖЕНИЕМ В ФОРМЕ ЮКАВЫ

Влияние размерности на физические закономерности проявляется в разных физических задачах. Например, критические индексы в теории скейлинга различны для трех- и двумерных систем (далее 3D и 2D соответственно) [1, 2, 12]. Поэтому представляет интерес посмотреть, как ведут себя рассмотренные здесь соотношения подобия и сами идеальные линии для 2D-систем. Следует отметить, что, хотя число исследований различных свойств для 2D-систем достаточно велико, оно все же заметно меньше, чем для 3D-случая. Это относится и к исследованию фазовых диаграмм. В частности, можно найти многочисленные данные по бинодалям модельных 3D-систем (см., например [26] и ссылки там). А вот аналогичные данные для тех же моделей в 2D-случае зачастую отсутствуют. Это же относится и к исследованию рассматриваемых здесь Z - и H -линий. На данный момент в 2D-случае были рассмотрены только идеальные линии для систем, взаимодействующих с потенциалом Леннард-Джонса (который вообще служит тестовой моделью для численных расчетов в разных задачах статистической физики [4]) и потенциалом Джугутова [27, 36]. Кроме того, нами в [43] исследованы потенциалы прямоугольной и треугольной ям (Square Well potential и Triangle Well potential в англоязычной литературе). Эти потенциалы характеризуются тем, что в них можно менять ширину “ям”, меняя тем самым радиус действия потенциала. Это позволяет проверить закономерности, связанные с влиянием радиуса потенциала на форму идеальных линий. В итоге, как и ожидалось Z -линия меняла свою форму в зависимости от радиуса действия как и в 3D-случае, но всегда оставалась касательной к жидкой ветви бинодали при $T \rightarrow 0$. При этом соотношение Тиммерманса (3) не выполнялось, а вот соотношение (4) выполнялось, но значение S_1 могло быть другим. Но

чтобы установить эти факты точнее, необходимо исследовать и другие 2D-системы.

Такое исследование и проводилось в настоящей работе для еще одной модельной 2D-системы, для которой есть данные по бинодалям и критическим точкам. Сам модельный потенциал (парно-аддитивный и центрально-симметричный) возник из задач физики коллоидов. Его зависимость от расстояния между двумя частицами r имеет вид:

$$u(r)/\varepsilon = \left(x^{-a} - \frac{\exp(-k(x-1))}{x} \right) f, \quad x = r/r_0. \quad (10)$$

Здесь r_0 – характерный радиус, а ε – характерная длина. Они будут использованы далее для построения безразмерных единиц, как это обычно делается для модельных систем [4], т.е. $T \rightarrow T/\varepsilon$, $n \rightarrow nr_0^2$, $P \rightarrow Pr_0^2/\varepsilon$, $H \rightarrow H/\varepsilon$. Потенциал (8) задает систему, в которой частицы притягиваются по закону Юкавы, а отталкиваются через потенциал мягких сфер. Далее для краткости обозначим эту систему как МСЮП2D (от “Мягкие сферы и Юкава с Притяжением в 2D”). Радиус действия притяжения варьируется параметром k (при $k \rightarrow 0$ притяжение дальноедействующее, а при $k \rightarrow +\infty$ – короткодействующее). Жесткость же отталкивания регулируется показателем степени a ; f – дополнительный параметр. Фазовые диаграммы для потенциала (10) в 3D-случае были исследованы (включая смеси) в [44, 45], а в 2D – в [46]. Именно бинодали и критические точки, полученные в [46], потребуются нам в дальнейшем. Параметры, использованные в [46], были следующие: $k = 1, 1.8, 3, 4, 6$ при одних и тех же $a = 225$, $f = 1.075$. Для этих параметров в потенциале (8) мы рассчитали параметры n_B , T_B и n_H , T_H через вириальные коэффициенты по (4) и (6) соответственно. Прямые линии, построенные по этим параметрам, мы далее тоже будем называть “вириальными”. Кроме того, мы рассчитали с помощью моделирования методом Монте-Карло в обычном каноническом ансамбле положение точек, для которых $Z = 1$ и $H/(NT) = 2$. Напомним, что для 2D число степеней свободы уменьшается, поэтому $H_{id}/(NT) = 2$, а не 2.5, как в 3D [1, 2]. Это позволило сравнить “вириальные” и реальные идеальные контуры и проверить исследуемые закономерности.

Метод Монте-Карло (далее МК) в обычном каноническом ансамбле используется уже более 60 лет и описан во многих монографиях (см., например, [4]). Поэтому здесь мы приведем только параметры моделирования, которые были аналогичны полученным в наших предыдущих расчетах [26, 43]. Использовали $N = 1000$ – 2000 частиц, которые приводили в равновесие за 300 конфигураций. Каждая конфигурация соответствует смещению или несмещению всех N частиц. Следующие

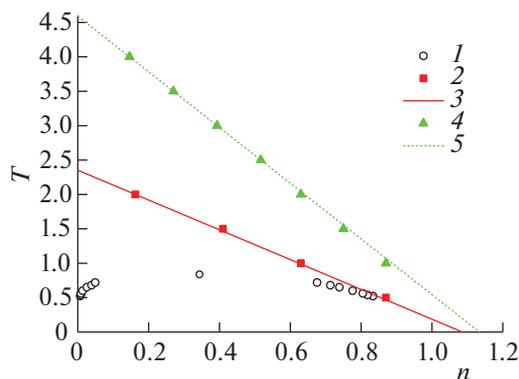


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы МСЮП2D с идеальными линиями для $k = 1$: 1 – бинадаль с критической точкой по данным [46], 2 – Z-линия, полученная в МК-расчете, 3 – “вириальная” Z-линия, 4 – H-линия, полученная в МК-расчете, 5 – “вириальная” H-линия.

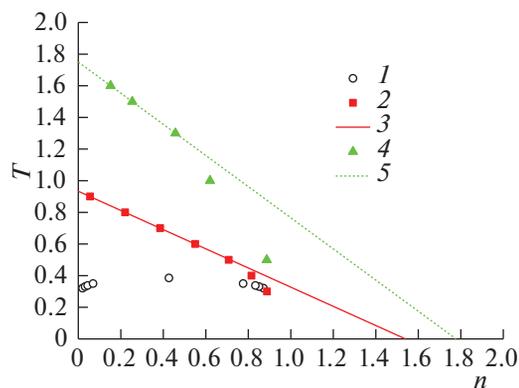


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы МСЮП2D с идеальными линиями для $k = 3$. Обозначения те же, что на рис. 3.

шие 700 конфигураций использовали для усреднения. Радиус обрезания потенциала $r_c = L/2$, где $L = (N/n)^{1/2}$ – длина ребра квадратной ячейки для моделирования. За пределами этого радиуса, как обычно, парная корреляционная функция полагалась равной 1. Максимальная ошибка для давления составляла 1.5%, а для внутренней энергии – 0.5%, так что для энтальпии ошибка была менее 2%.

Отметим, что в [46] для $k \geq 3$ были представлены лишь бинадали без критических точек. Но данных на бинадалях достаточно, чтобы оценить их координаты с помощью стандартных соотношений теории скэйлинга [1, 12], что и было сделано в настоящей работе. Далее расчеты идеальных линий были проведены для всех случаев, представленных в [46]. Здесь, мы представим данные для двух из них, которых достаточно, чтобы продемонстрировать исследуемые закономерности. На рис. 3 и 4 представлены фазовые диаграммы МСЮП2D с идеальными линиями для $k = 1$ и $k = 3$ соответственно.

Фазовая диаграмма на рис. 3 соответствует качественно, той, что наблюдалась ранее для ВдВ и MD₂M на рис. 1 и 2 соответственно. А вот при уменьшении диапазона притяжения на рис. 4 видно, что обе линии отклоняются от линейной

зависимости. При этом Z-линия остается касательной к бинадалю при $T \rightarrow 0$ и в этом случае. Таким образом, закономерности, связанные с формой идеальных линий и корреляцией между Z-линией и бинадалю, ранее наблюдаемые для модельных 3D-систем и реальных веществ, остаются верны и для 2D-систем. Заметим, что расчет для $k = 1.8$ также показал, что обе идеальные зависимости все еще линейны, а при $k \geq 3$ они еще больше отклоняются от “вириальных” контуров в область низких температур. Чтобы проверить, как выполняются соотношения (3) и (4), связывающие бойлевские и критические параметры, мы собрали все необходимые данные в табл. 1.

Как видно из табл. 1, соотношение Тиммерманса $Z_c \approx n_c/n_B$ не выполняется или, точнее, отношение n_c/n_B систематически выше, чем реальный фактор сжимаемости. А вот значение параметра S_1 для тех случаев, когда Z-линия прямая, близко или совпадает со значением 0.67, которое ранее наблюдалось для многих реальных веществ и модельных 3D-систем [32]. Оно начинает систематически расти с ростом k , но в этом случае и Z-линия начинает менять свою форму. Таким образом, расчеты для системы МСЮП2D подтверждают ранее обнаруженные закономерности [43], связанные с идеальными линиями для 2D-систем.

Таблица 1. Критические, бойлевские и параметры H-линии, соотношение Тиммерманса и $S_1 = n_c/n_B + T_c/T_B$ для системы МСЮП2D

k	T_c	n_c	P_c	Z_c	T_B	n_B	T_H	n_H	n_c/n_B	S_1
1	0.838	0.344	0.0650	0.229	2.352	1.086	4.591	1.134	0.33	0.67
1.8	0.550	0.377	0.0516	0.249	1.406	1.261	2.698	1.383	0.30	0.69
3	0.386	0.427	0.0298	0.181	0.934	1.540	1.750	1.778	0.28	0.69
4	0.340	0.446	0.0247	0.163	0.754	1.778	1.390	2.119	0.25	0.70
6	0.291	0.493	0.0282	0.196	0.571	2.240	1.024	2.792	0.22	0.73

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе рассмотрены законы подобия, связанные с идеальными линиями для давления и энтальпии на фазовой плоскости плотность–температура, прямолинейная форма этих линий, корреляция положения Z-линии и бинодали, а также соотношения между бойлевскими и критическими параметрами, установленные ранее для многих реальных веществ и модельных 3D-систем. Кроме того, рассмотрены новые данные для еще одного сложного органического вещества (MD_2M) и показано, что указанные законы подобия выполняются и там. На примере модельной 2D-системы (МСЮП2D) показано, что эти соотношения выполняются и в этом случае, за исключением соотношения Тиммерманса.

Эта статья посвящена памяти нашего друга и коллеги Георгия Александровича Мартынова, который и стимулировал эти исследования около 17 лет назад. Так же мы бы хотели выразить благодарность В.И. Недоступу за предоставление нам своей книги (ссылка [33]).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Балеску Р.* Равновесная и неравновесная статистическая механика. М.: Мир, 1978.
2. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. V. Статистическая физика. М.: Физматлит, 2005.
3. *Van der Waals J.D.* Over de Continuïteit van den Gasen Vloeistoftoestand. PhD Thesis (Excerpt), Leiden, The Netherlands, 1873.
4. *Frenkel D., Smit B.* Understanding of Molecular Simulation: From Algorithms to Applications. N.Y.: Academic Press, 2002.
5. *Норман Г.Э., Стегайлов В.В.* // *Мат. модел.* 2012. Т. 24. № 6. С. 3.
6. *Minakov D.V., Paramonov M.A., Levashov P.R.* // *Phys. Rev. B.* 2018. V. 97. № 2. P. 024205.
7. *Minakov D.V., Paramonov M.A., Levashov P.R.* // *High Temp. – High Press.* 2020. V. 49. № 1. P. 211.
8. *Minakov D.V., Paramonov M.A., Levashov P.R.* // *Phys. Rev. B.* 2021. V. 103. № 18. 184204.
9. *Смирнов Б.М.* // *УФН.* 2001. Т. 171. № 12. С. 1291.
10. *Cailletet L.P., Mathias E.C.* // *J. Phys. Theor. Appl.* 1886. V. 5. № 1. P. 549.
11. *Reif-Acherman S.* // *Quim. Nova.* 2010. V. 33. № 9. P. 2003.
12. *Barmatz M., Hahn I., Lipa J.A., Duncan R.V.* // *Rev. Mod. Phys.* 2007. V. 79. № 1. P. 1.
13. *Hensel F., Hohl G.F., Schaumlöffel D., Pilgrim W.C.* // *Z. Phys. Chem.* 2000. V. 214. № 6. P. 823.
14. *Мартынов Г.А.* // *Журн. физ. химии.* 2006. Т. 80. № 10. С. 1735.
15. *Мартынов Г.А.* // Там же. 2016. Т. 90. № 7. С. 1000.
16. *Мартынов Г.А.* // *УФН.* 1999. Т. 169. № 6. С. 595.
17. *Martynov G. A.* Fundamental Theory of Liquids. Bristol, Philadelphia, New York: A. Hilger, 1992.
18. *Batschinskii A.* // *Ann. Phys.* 1906. V. 324. № 2. P. 310.
19. *Ben-Amotz D., Herschbach D.R.* // *Isr. J. Chem.* 1990. V. 30. № 1–2. P. 59.
20. *Timmermans J.* Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds. Amsterdam: Elsevier, 1950.
21. *Филлипов Л.П.* // *ТВТ.* 1984. Т. 22. № 4. С. 679.
22. *Филлипов Л.П.* Методы расчета и прогнозирования свойств веществ. М.: Изд-во МГУ, 1988.
23. *Kutney M.C., Reagan M.T., Smith K.A., Tester J.W., Herschbach D.R.* // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. № 40. P. 9513.
24. *Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S., Martynov G.A.* // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. № 16. P. 8474.
25. *Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S.* // *J. Phys. Chem. B.* 2009. V. 113. № 11. P. 3521.
26. *Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S.* // *J. Chem. Phys.* 2009. V. 130. № 21. 214111.
27. *Kulinskii V.L.* // *J. Phys. Chem. B.* 2010. V. 114. P. 2852.
28. *Недоступ В.И.* // *ТВТ.* 2013. Т. 51. № 1. С. 79.
29. *Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S.* // *J. Phys. Chem. B.* 2013. V. 117. № 25. P. 7750.
30. *Воробьев В.С., Апфельбаум Е.М.* // *ТВТ.* 2016. Т. 54. № 2. С. 186.
31. *Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S.* // *J. Phys. Chem. B.* 2017. V. 121. № 37. P. 8802.
32. *Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S.* // *Int. J. Thermophys.* 2020. V. 41. № 1. P. 14.
33. *Недоступ В.И.* Идеальные кривые, термодинамика, геометрия использование. Одесса: “Издательский центр”, 2021.
34. *Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S.* // *J. Phys. Chem. B.* 2016. V. 113. № 11. P. 3521.
35. *Desgranges C., Widhalm L., Delhommelle J.* // *J. Phys. Chem. B.* 2016. V. 120. № 23. P. 5255.
36. *Desgranges C., Huber L., Dellhommelle J.* // *Phys. Rev. E* (2016) V. 94. P. 012612.
37. *Апфельбаум Е.М.* // *ТВТ.* 2021. Т. 59. № 4. С. 507.
38. *Lemmon E.W., McLinden M.O., Friend D.G.* NIST Standard Reference Database #69. In: NIST Chemistry WebBook / Eds. P.J. Linstrom, W.G. Mallard. NIST: Gaithersburg, MD, 2004. <http://webbook.nist.gov>
39. *Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S.* // *J. Phys. Chem. B.* 2020. V. 124. № 24. P. 5021.
40. *Ruelle D.* Statistical Mechanics, W.A. Benjamin, New York, 1969.
41. *Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S.* // *Russ. J. Math Phys.* 2021. V. 28. № 2. P. 147.
42. *Thol M., Dubberke F.H., Baumhögger E., Vrabec J., Span R.* // *J. Chem. Eng. Data* 2017. V. 62. № 9. P. 2633.
43. *Apfelbaum E.M.* // *J. Mol. Liq.* 2021. V. 334. P. 116088.
44. *Gonzalez-Melchor M., Tapia-Medina C., Miery-Teran L., Alejandre J.* // *Cond. Matt. Phys.* 2004. V. 7. № 4. P. 767.
45. *Gonzalez-Melchor M. et al.* // *J. Chem. Phys.* 2012. V. 136. № 15. P. 154702.
46. *Mendez-Maldonado G.A., Gonzalez-Melchor M., Alejandre J.* // *Cond. Matt. Phys.* 2012. V. 15. № 2. 23002.